

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 7 日 (07.07.2005)

PCT

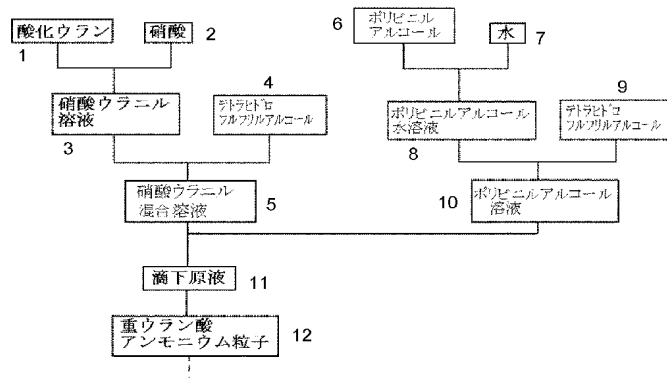
(10) 国際公開番号  
WO 2005/061387 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01G 43/00, G21C 3/62 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 原子燃料工業株式会社 (NUCLEAR FUEL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1080073 東京都港区三田三丁目 1 4 番 1 0 号 明治安田生命三田ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019171 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 22 日 (22.12.2004) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 昌史 (TAKAHASHI, Masashi) [JP/JP]; 〒3191196 茨城県那珂郡東海村村松 3 1 3 5-4 1 原子燃料工業株式会社 東海事業所内 Ibaraki (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 福村直樹 (FUKUMURA, Naoki); 〒1510053 東京都渋谷区代々木二丁目 2 1 番 1 0 号 代々木パレス 4 F Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
- (30) 優先権データ:  
特願 2003-427059 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003) JP  
特願 2004-230327 2004 年 8 月 6 日 (06.08.2004) JP  
特願 2004-230481 2004 年 8 月 6 日 (06.08.2004) JP  
特願 2004-230385 2004 年 8 月 6 日 (06.08.2004) JP  
特願 2004-298114 2004 年 10 月 12 日 (12.10.2004) JP

[続葉有]

(54) Title: LIQUID STOCK FOR DROPPING, METHOD FOR PREPARING LIQUID STOCK FOR DROPPING, METHOD FOR PREPARING URANYL NITRATE SOLUTION, AND METHOD FOR PREPARING POLYVINYL ALCOHOL SOLUTION

(54) 発明の名称: 滴下原液、滴下原液の調製方法、硝酸ウラニル溶液の調製方法、及びポリビニルアルコール溶液の調製方法



- 1 URANIUM OXIDE  
2 NITRIC ACID  
3 URANYL NITRATE SOLUTION  
4 TETRAHYDROFURFURYL ALCOHOL  
5 MIXED URANYL NITRATE SOLUTION  
6 POLYVINYL ALCOHOL  
7 WATER  
8 AQUEOUS POLYVINYL ALCOHOL SOLUTION  
9 TETRAHYDROFURFURYL ALCOHOL  
10 POLYVINYL ALCOHOL SOLUTION  
11 LIQUID STOCK FOR DROPPING  
12 AMMONIUM DIURANATE PARTICLES

(57) Abstract: A liquid stock for dropping for use in the production of ammonium diuranate, characterized in that it has a viscosity at 15°C of  $4.0 \times 10^{-2}$  to  $6.5 \times 10^{-2}$  Pa-s; and a method for preparing the liquid stock for dropping, characterized in that it comprises mixing an uranyl nitrate solution and tetrahydrofurfuryl alcohol to prepare a mixed uranyl nitrate solution, dissolving polyvinyl alcohol in water to prepare an aqueous polyvinyl alcohol solution, mixing the above aqueous polyvinyl alcohol solution and tetrahydrofurfuryl alcohol to prepare a polyvinyl alcohol solution, and then mixing the above mixed uranyl nitrate solution and the above polyvinyl alcohol solution. The above liquid stock for dropping can provide a fuel nucleus having high quality.

(57) 要約: 本発明は、高品質の燃料核を得ることができる滴下原液及びその調製方法を提供することを課題とする。本発明は、重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液であって、15°Cにおける粘度が  $4.0 \times 10^{-2}$  ~  $6.5 \times 10^{-2}$  Pa-s である。

[続葉有]



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

P a ・ sであることを特徴とする滴下原液であり、硝酸ウラニル溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを混合して硝酸ウラニル混合溶液を調製し、ポリビニルアルコールを水に溶解してポリビニルアルコール水溶液を調製し、前記ポリビニルアルコール水溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを混合してポリビニルアルコール溶液を調製し、前記硝酸ウラニル混合溶液と前記ポリビニルアルコール溶液とを混合することを特徴とする滴下原液の調製方法である。

## 明 細 書

### 滴下原液、滴下原液の調製方法、硝酸ウラニル溶液の調製方法、及びポリビニルアルコール溶液の調製方法

#### 技術分野

[0001] この発明は、滴下原液、滴下原液の調製方法、硝酸ウラニル溶液の調製方法、及びポリビニルアルコール溶液の調製方法に関し、更に詳しくは、高温ガス炉用燃料核製造に使用される真球度の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を製造することのできる硝酸ウラニル含有の滴下原液、その滴下原液の調製方法、並びにその滴下原液の調製に使用される硝酸ウラニル溶液及びポリビニルアルコール溶液の調製方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 高温ガス炉は、高温ガス炉用燃料を投入する炉心構造を、熱容量が大きくて高温健全性の良好な黒鉛で、構成している。この高温ガス炉においては、高温下でも化学反応が起こらなくて安全性が高いと評価されているヘリウムガス等の気体を冷却ガスとして用いているので、出口温度が高い場合でも冷却ガスを安全に取り出すことができる。したがって、約1000℃くらいにまで高温にされた前記冷却ガスは、発電はもちろん水素製造や化学プラント等、幅広い分野での熱利用を可能にするものである。

[0003] 一方、この高温ガス炉に投入される高温ガス炉用燃料は、一般的に、燃料核と、この燃料核の周囲に被覆された被覆層とを備えて成る。燃料核は、例えば、二酸化ウランをセラミックス状に焼結してなる直径約350～650  $\mu\text{m}$ の微小粒子である。

[0004] 被覆層は、一般的に複数の層構造を有する。4層構造を有する被覆層は、燃料核表面側より、第一層、第二層、第三層、および第四層と称される。燃料核と4層の被覆層から構成される被覆粒子の直径は、例えば、約500  $\mu\text{m}$ ～1000  $\mu\text{m}$ である。

[0005] 燃料核は、重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置を用いて、以下のようにして製造される。まず、酸化ウランの粉末を硝酸に溶かして硝酸ウラニル溶液とする。次に、この硝酸ウラニル溶液と純水および増粘剤等とを混合し、攪拌して滴下原液とする。この滴下原液は滴下原液貯留槽に貯留される。調製された滴下原液は、所定の温度

に冷却され、粘度が調製された後、滴下ノズル装置に移送される。滴下ノズル装置には一本の細径のノズルを備えている。移送されてきた滴下原液は、細径のノズルからアンモニア水溶液に滴下され、アンモニア水溶液内に落下した液滴はその表面から、硝酸ウラニルから重ウラン酸アンモニウムへの反応が進行し、アンモニア水溶液内に十分な時間前記液滴が存在すると、液滴の内部にまで重ウラン酸アンモニウムの形成が進行する。

[0006] なお、このアンモニア水溶液に滴下された液滴は、アンモニア水溶液表面に達するまでの行程中に、アンモニアガス雰囲気中を通過する。このアンモニアガスによって液滴表面がゲル化して被膜が形成されるので、被膜を形成した液滴がアンモニア水溶液表面に落下する際の衝撃による変形がある程度防止される。アンモニア水溶液中に落下させられた液滴中の硝酸ウラニルとアンモニアと十分に反応するならば、重ウラン酸アンモニウム粒子(以下、「ADU粒子」と略す場合がある。)が形成される。

[0007] このADU粒子は、洗浄、乾燥された後、大気中で焙焼され、三酸化ウラン粒子となる。さらに、三酸化ウラン粒子は、還元および焼結されることにより、高密度のセラミックス状の二酸化ウラン粒子となる。この二酸化ウラン粒子を篩い分け、すなわち分級して、所定の粒子径を有する燃料核微粒子を得る。

[0008] 被覆層が形成された後、高温ガス炉用燃料は、燃料コンパクトもしくはペブル球として成型される。この燃料コンパクトもしくはペブル球は、高温ガス炉用燃料を黒鉛粉末、粘結剤等からなる黒鉛マトリックス材とともに、中実円筒形、中空円筒形又は球形にプレス成型またはモールド成型したのち、焼成して得られる(非特許文献1,2参照)。

[0009] 非特許文献1:原子炉材料ハンドブック、昭和52年10月31日発行、日刊工業新聞社発行

[0010] 非特許文献2:原子力ハンドブック、平成7年12月20日発行、株式会社オーム社 しかしながら、前述の非特許文献1に記載の高温ガス炉用燃料の製造方法においては、硝酸ウラニル原液に純水、増粘剤を添加し、攪拌して重ウラン酸アンモニウム粒子とするための滴下原液を得ているが、必要な詳細条件が全く記載されておらず、これのみでは、真球度が良好であり、内部組織も良好である重ウラン酸アンモニウム粒子

を得ることができないという問題がある。

[0011] ところで、硝酸ウラニルは、硝酸と酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランとを以下のよう  
に反応させて調製されていた。

[0012] [化1]



[0013] この反応式によると、ウラン1モルに対して2.66モル以上の硝酸を使用すると未反  
応の酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランを生じさせることなく硝酸ウラニルを調製す  
ることができると、化学量論的に考えることができた。ところが、硝酸を過剰に使用す  
る従来の方法では、費用がかかり、しかも、廃液中の窒素濃度が高くならざるを得ず  
、環境負荷を増大させていた。といて、ウラン1モルに対して硝酸の使用量を2.66  
モルよりも少なくすると、化学量論的見地からすると、未反応の酸化ウラン、例えば、  
八酸化三ウランが残存してしまい、この未反応の酸化ウラン、例えば、未反応の八酸  
化三ウランが硝酸ウラニル原液中に含まれてしまつて重ウラン酸アンモニウム粒子を  
設計通りに製造することができず、また、真球度の良好な重ウラン酸アンモニウム粒  
子を製造することができないと予想された。

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0014] この発明は従来の問題点を解消することを課題とする。

[0015] この発明は、高品質の燃料核を得ることができる滴下原液を提供することをその課  
題とする。

[0016] この発明は、真球度が良好であり、内部組織も良好である重ウラン酸アンモニウム  
粒子を得ることができ、ひいては良好な真球度を有する燃料核粒子を歩留まりよく製  
造することのできる重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液の調製方法を提  
供することをその課題とする。

[0017] この発明は、ウランに対する硝酸の使用量を少なくした反応条件で硝酸と酸化ウラ  
ンとを反応させるにもかかわらず、品質の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を製造  
することができ、かつ、環境への負荷を軽減することができる硝酸ウラニル溶液の安

価な調製方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0018] 前記課題を解決するための手段として、

請求項1は、

重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液であって、15℃における粘度が $4.0 \times 10^{-2}$ ～ $6.5 \times 10^{-2}$  Pa・sであることを特徴とする滴下原液であり、

請求項2は、

硝酸ウラニルとテトラヒドロフルフリルアルコールとポリビニルアルコールとを含有してなる前記請求項1に記載の滴下原液であり、

請求項3は、

重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液の調製方法であって、硝酸ウラニル溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを混合して硝酸ウラニル混合溶液を調製し、ポリビニルアルコールを水に溶解してポリビニルアルコール水溶液を調製し、前記ポリビニルアルコール水溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを混合してポリビニルアルコール溶液を調製し、前記硝酸ウラニル混合溶液と前記ポリビニルアルコール溶液とを混合することを特徴とする滴下原液の調製方法であり、

請求項4は、

滴下原液全体中の前記ポリビニルアルコール水溶液は、滴下原液全体の15～20体積％であることを特徴とする前記請求項3に記載の滴下原液の調製方法であり、

請求項5は、

滴下原液全体中のテトラヒドロフルフリルアルコールは、滴下原液全体の40～50体積％であることを特徴とする前記請求項3または請求項4に記載の滴下原液の調製方法であり、

請求項6は、

前記硝酸ウラニル混合溶液と前記ポリビニルアルコール溶液とを攪拌しながら混合し、その後ガス抜き操作および純水添加操作をして体積調整を行うことを特徴とする前記請求項3～請求項5のいずれか1項に記載の滴下原液の調製方法であり、

請求項7は、

前記滴下原液中のウラン濃度が0.6〜0.9mol-U/Lであることを特徴とする滴下原液の調整方法であり、請求項3〜請求項6のいずれか1項に記載の滴下原液の調製方法であり、

請求項8は、

前記ポリビニルアルコール水溶液と前記テトラヒドロフルフリルアルコールとを混合してポリビニルアルコール溶液を調製する際には、ポリビニルアルコール水溶液の温度が低くても50℃になる前に、テトラヒドロフルフリルアルコールを添加することを特徴とする前記請求項3〜請求項7のいずれか1項に記載の滴下原液の調製方法であり、請求項9は、

重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の、硝酸ウラニルとポリビニルアルコール水溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを含有して成る滴下原液の調製方法であって、ポリビニルアルコールは乾燥重量で秤量して用いることを特徴とする滴下原液の調製方法であり、

請求項10は、

前記乾燥したポリビニルアルコールが、吸湿したポリビニルアルコールを加熱処理して得られて成る請求項9に記載の滴下原液の調製方法であり、

請求項11は、

前記乾燥したポリビニルアルコールが、乾燥剤と共に保存されたポリビニルアルコールである請求項9に記載の滴下原液の調製方法であり、

請求項12は、

重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液の調製に使用される硝酸ウラニル溶液の調製方法であって、硝酸(A)とウラン(B)とのモル比(A/B)が、2.1〜2.6となるように、前記硝酸と酸化ウランとを反応させることを特徴とする硝酸ウラニル溶液の調製方法であり、

請求項13は、

前記硝酸と酸化ウランとを、70〜110℃で反応させる前記請求項12に記載の硝酸ウラニル溶液の調製方法であり、

請求項14は、

前記硝酸と酸化ウランとの反応時に発生するNO<sub>x</sub>ガスを化学的に処理する工程を有する前記請求項12または13に記載の硝酸ウラニル溶液の調製方法であり、請求項15は、

重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液を調製するのに使用されるポリビニルアルコール溶液の調製方法であって、ポリビニルアルコールと水とを混合して、6〜9質量%のポリビニルアルコール水溶液を調製し、前記ポリビニルアルコール水溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを混合することを特徴とするポリビニルアルコール溶液の調製方法であり、

請求項16は、

前記ポリビニルアルコールと水とを、低くても75℃に加熱しながら溶解させることを特徴とする前記請求項15に記載のポリビニルアルコール溶液の調製方法であり、請求項17は、

前記滴下原液に含まれるテトラヒドロフルフリルアルコール全量の1〜50体積%に相当するテトラヒドロフルフリルアルコールと前記ポリビニルアルコール水溶液とを、低くとも50℃以上で混合することを特徴とする前記請求項15または請求項16に記載のポリビニルアルコール溶液の調製方法である。

## 発明の効果

[0019] この発明によれば、滴下原液の粘度が15℃で $4.0 \times 10^{-2} \sim 6.5 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ に調整されていることにより、滴下原液をアンモニア水溶液に滴下する場合に滴下ノズルから放出された液滴は表面張力により球形を保持し、アンモニア水溶液の液面に滴下原液が落下するときの衝撃により容易に破壊乃至変形を生じにくくし、また、滴下原液を滴下させるノズルの中で詰まりを生じることもない。したがって、前記特定の粘度に調整された硝酸ウラニルを含有する滴下原液をアンモニア水溶液に滴下することにより真球度の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を製造することができ、この真球度の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を用いることにより、高品質の燃料核を得ることができる。

[0020] この発明によると、硝酸ウラニル溶液とテトラヒドロフルフリルアルコール(以下においてTHFAと称することがある。)とを混合して硝酸ウラニル混合溶液を調製し、また



ポリビニルアルコール(以下においてPVAと称することがある。)を水に溶解させて調製されたポリビニルアルコール水溶液(以下においてPVA水溶液と称することがある。 )とTHFAとを混合してポリビニルアルコール溶液(以下においてPVA溶液と称することがある。)を調製し、次いで前記硝酸ウラニル混合溶液と前記PVA溶液とを混合すると、滴下ノズルから放出された液滴は表面張力により、球形を保持し、滴下原液の液滴をアンモニア水溶液に滴下した場合にアンモニア水溶液の液面での衝撃により前記液滴が破壊、又は変形を生じにくくする程度の粘度を有する滴下原液が調製される。この発明の調製方法により調製された滴下原液を使用して重ウラン酸アンモニウム粒子を製造すると、その重ウラン酸アンモニウム粒子は真球度が良好であり、したがってそのように真球度の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を用いることにより真球度の良好な燃料核が製造される。

[0021] この発明に係る滴下原液の調製方法は、硝酸ウラニル混合溶液と混合されるPVA溶液中のPVAは乾燥した状態で秤量することから、秤量すべきPVA重量を正確に秤りとることができる。その結果、湿潤した増粘剤を秤量して添加することにより所定の粘度よりも低い粘度の原液が調製されてしまうといったことがなくなり、滴下ノズルから滴下された液滴は表面張力により球形を保持し、滴下原液がアンモニア水溶液中に滴下する際の衝撃によっても、アンモニア水溶液中で形成される重ウラン酸アンモニウム粒子が変形しにくくすることができる。したがって、真球度の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を製造することができ、これによって、良好な真球度を有する燃料核粒子を歩留まりよく製造することができるという効果を奏する。

[0022] この発明の硝酸ウラニル溶液の調製方法によると、硝酸ウラニル溶液を調製する際に硝酸とウランとのモル比(硝酸/ウラン)を2.1ー2.6にすることにより、酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランを硝酸に溶解する際に溶解残渣を生じることがなく、また、硝酸への八酸化三ウランの溶解性が良好になり、しかも、硝酸の使用量を少なくすることができる。したがって、最終的な廃液量を少なくすることができるので、従来の方法よりも安価に硝酸ウラニル溶液を調製することができる。また、調製された硝酸ウラニル中に溶解残渣が存在しないので、バッチ毎に所定のウラン濃度の滴下原液をアンモニア水溶液に滴下することができ、これによって、内部欠陥のないしかも真球度

の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を形成することができる。また2種類以上の濃縮度のウラン粉末を乾式でブレンディングする場合、調製された硝酸ウラニル溶液中に溶解残渣が存在しないので所定の濃縮度を持つ重ウラン酸アンモニウム粒子を製造することができる。内部欠陥がなく真球度の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を用いると、内部欠陥がなく真球度の良好な燃料核が製造される。

[0023] また、硝酸の使用量の減少に伴って、廃液中の窒素量も減らすことができ、しかも、アンモニア水溶液と硝酸との反応で生成する硝酸アンモニウムの量を減らすことができるので、重ウラン酸アンモニウム粒子表面に付着する硝酸アンモニウムの量を減らすことができる。したがって、重ウラン酸アンモニウム粒子の表面に付着した硝酸アンモニウムを洗浄するために用いられる温水の使用量を減らすことができる。したがって、廃液中の窒素および温廃水が環境に与える負荷を低減することができる。

[0024] この発明のPVA溶液の調製方法によると、PVAの溶解残渣が発生することがなく、かつ、所定粘度を有する硝酸ウラニル含有の滴下原液を調製するのに好適なPVA水溶液を得ることができる。

[0025] PVAを水に溶解させるに際し、低くとも75℃に加熱するので、PVAの水への溶解が円滑に行われ、PVAの固形分残渣を生じることがない。

[0026] 前記硝酸ウラニル含有の滴下原液に含まれるTHFAの含有量に対して所定量のTHFAと前記PVA水溶液とを所定温度下で混合するので、ゲル化による変質を生じることがなく、内部欠陥がなく、真球度の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を形成することのできる所定粘度の滴下原液を調製することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0027] [図1]図1はこの発明に係る滴下原液を調製する方法を示す工程図である。

[図2]図2は硝酸ウラニル溶液を調製する製造装置の一例を示す説明図である。

[図3]図3は実施例1で得られた重ウラン酸アンモニウム粒子の裁断面を示す光学顕微鏡写真である。

[図4]図4は燃料核の真球度を評価する方法を示す概略図である。

[図5]図5は燃料核の歩留まりと滴下原液の粘度との関係を示すグラフである。

[図6]図6は比較例2で製造された重ウラン酸アンモニウム粒子の裁断面を示す光学

顕微鏡写真である。

## 符号の説明

[0028] 1は反応容器、2は硝酸貯留槽、3は酸化ウラン投入ホッパー、4は加熱装置、5はNO<sub>x</sub>ガス処理装置および6は攪拌装置を示す。

## 発明を実施するための最良の形態

### [0029] (1)滴下原液

この発明の滴下原液は、高温ガス炉用燃料核製造に好適に使用される硝酸ウラニルを含有する液である。この発明の滴下原液は、その粘度が15℃において $4.0 \times 10^{-2}$ ～ $6.5 \times 10^{-2}$ Pa・s(40～65cPを換算した値)である。滴下原液の粘度が前記範囲内にあると真球度の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を形成することができる。一方、粘度が前記下限値よりも下回ると、重ウラン酸アンモニウム粒子の形が悪くなり易く、真球度の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を形成することができないことがある。また粘度が前記上限値よりも大きいと、滴下原液の粘度が高すぎることによって、滴下ノズルに詰まりを生じて滴下ができなくなったり、内部欠陥のある重ウラン酸アンモニウム粒子が形成されることがある。

[0030] このような粘度を有する滴下原液としては、硝酸ウラニルとテトラヒドロフルフリルアルコールとポリビニルアルコールとを含有し、15℃におけるその粘度が $4.0 \times 10^{-2}$ ～ $6.5 \times 10^{-2}$ Pa・sである溶液を挙げることができる。

[0031] なお、前記テトラヒドロフルフリルアルコールの代替材料として、オキセタン、テトラヒドロフラン、及びジオキサン等の炭素数1～4の水溶性環状エーテル、並びに2,5-テトラヒドロフランジメタノール等の、炭素数が1～3のアルカノール基を前記環状エーテルに結合するアルカノール基含有水溶性環状エーテル等を挙げることができる。

[0032] なお、前記ポリビニルアルコールの代替材料として、ポリアクリル酸ナトリウム及びポリエチレンオキシド等の合成ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、及びエチルセルロース等のセルロース系ポリマー、可溶性でんぷん、及びカルボキシメチルでんぷん等のでんぷん系ポリマー、デキストリン、及びガラクトタン等の水溶性天然高分子等を挙げることができる。

[0033] 硝酸ウラニルの滴下原液における含有量としては、通常、0.6～0.9mol-U/Lであ

る。硝酸ウラニルの含有量が前記範囲内にあると、真球度の良好な二酸化ウラン燃料核を再現性よく製造することができ、前記範囲を外れると、真球度の低劣な二酸化ウランが生成することがある。

[0034] 前記THFAの滴下原液全体における含有量としては、通常、40～50体積%が好ましく、43～47体積%がより好ましい。前記THFAの滴下原液における含有量が前記範囲内にあると、真球度の良好な二酸化ウラン燃料核を再現性よく製造することができ、前記範囲を外れると、真球度の低劣な二酸化ウラン燃料核が生成することがある。

[0035] 前記PVAの滴下原液における含有量としては、通常、10～15g/Lが好ましい。前記PVAの滴下原液における含有量が前記範囲内にあると、滴下原液の粘度を良好に維持することができて真球度の良好な二酸化ウラン燃料核を再現性よく製造することができる。含有量が10g/Lより小さい場合、真球度の低劣な二酸化ウラン燃料核が生成することがある。一方、含有量が15g/Lを超える場合、内部組織に欠陥のある二酸化ウラン燃料核を生成することがある。

[0036] この発明に係る滴下原液は、この発明の目的を阻害しない限り、その他の成分を含有することができる。その他の成分としては増粘剤、安定化剤等を含有していてもよい。

[0037] (2)滴下原液の調製方法

この発明の滴下原液調製方法は、図1に示されるように、硝酸ウラニル溶液とTHFAとを混合して硝酸ウラニル混合溶液を調製し、PVAを水に溶解させてPVA水溶液を調製し、前記PVA水溶液とTHFAとを混合してPVA溶液を調製し、前記硝酸ウラニル混合溶液と前記PVA溶液とを混合することを基本とする。

[0038] (2-1)硝酸ウラニル溶液の調製

前記硝酸ウラニル溶液は、この発明に係る硝酸ウラニル溶液の調製方法により得ることができる。

[0039] この発明に係る硝酸ウラニル溶液の調製方法においては、硝酸(A)とウラン(B)とのモル比(A/B)、すなわち、硝酸のモル数を酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランにおけるウランのモル数で除した値が重要である。

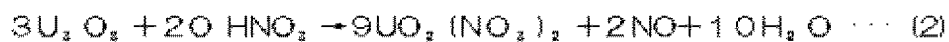
[0040] 前記硝酸ウラニル溶液は、硝酸と酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランとを反応させることにより、前述したように以下の反応式に従って得られる。

[0041] [化2]



[0042] また、硝酸と酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランとが、以下の反応式に従って反応するとも考えられる。

[0043] [化3]



したがって、この発明における硝酸ウラニル溶液の調製方法において、前記モル比は、2.1～2.6であるのが好ましく、特に、2.3～2.5であるのが好ましい。

[0044] 前記モル比が、2.1よりも小さいと、酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランが完全に溶解せず、残渣が発生することがある。一方、前記モル比が、2.6よりも大きいと、硝酸の使用量が多くなり、硝酸ウラニル溶液の製造コストがかかることがある。さらに、廃液中の硝酸由来の窒素量が増え、環境に負荷を与えてしまうことがある。

[0045] この発明においては、通常、濃度が50質量%以上、好ましくは、60質量%以上の硝酸が用いられる。

[0046] 前記酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランの形態としては、顆粒状または粉末状等のいずれであってもよいが、硝酸に、素早く、しかも完全に溶解しやすい粉末状であるのが好ましい。

[0047] この発明における硝酸ウラニル溶液の調製方法の好適な態様は、前記硝酸と前記酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランとを、70～110℃で反応させることである。

[0048] 前記温度が70℃よりも低いと、酸化ウランが十分溶解しない事があり、所定のウラン濃度を得られないことがある。

[0049] この発明においては、酸化ウランとして、八酸化三ウランを用いるのが好適であるが、前記八酸化三ウランの他にも、例えば、二酸化ウランおよび三酸化ウラン等を用いることができる。

[0050] さらに、硝酸ウラニル溶液を調製する場合、発生するNO<sub>x</sub>ガスを化学的に処理する

工程を有することが好ましい。

- [0051] 前記工程におけるNO<sub>x</sub>ガスの処理法としては、NO<sub>x</sub>ガスをアルカリに吸収させる湿式法またはNO<sub>x</sub>ガスを触媒を用いて還元する乾式法等を挙げることができる。
- [0052] 前記アルカリとしては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、アンモニア等を挙げることができ、前記触媒としては、三元触媒等を挙げることができる。
- [0053] この発明における硝酸ウラニル溶液を調製する製造装置の一例を図2に示す。
- [0054] 図2において、Aは硝酸ウラニル溶液製造装置、1は反応容器、2は硝酸貯留槽、3は酸化ウラン投入ホッパー、4は加熱装置、5はNO<sub>x</sub>ガス処理装置および6は攪拌装置を示す。
- [0055] 前記反応容器1は、酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランと硝酸とを反応させて硝酸ウラニル溶液を生成させる容器である。
- [0056] 前記反応容器1としては、特に制限はないが、耐腐食性、耐熱性、耐圧性、密閉性を有する容器が好ましい。
- [0057] 前記反応容器1の材料としては、例えば、アルミニウム合金、マグネシウム合金、チタン合金、ステンレス鋼等を挙げることができる。
- [0058] また、前記反応容器の大きさ及び形状については、特に制限はないが、臨界安全管理を形状制限で行う場合は、形状制限を満たす寸法を有する大きさ及び形状に反応容器を形成する。
- [0059] 前記硝酸貯留槽2は、硝酸を貯留する槽であり、配管およびポンプP2を介して反応容器1に接続される。
- [0060] 前記硝酸貯留槽2の材質、大きさ及び形状については、特に制限はない。
- [0061] 前記硝酸貯留槽2内に貯留された硝酸は、前記ポンプP2により反応容器1内に送液される。送液は、連続的であっても断続的であってもよい。
- [0062] 前記酸化ウラン投入ホッパー3は、酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランを貯留しており、供給器(図示せず。)を介して反応容器1に接続される。
- [0063] 前記酸化ウラン投入ホッパー3の材質、大きさ及び形状については、特に制限はない。

- [0064] 前記酸化ウラン投入ホッパー3内に蓄えられた酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランは、前記供給器により反応容器1内に投入される。
- [0065] 前記供給器としては、公知の供給器であればいずれの供給器であってもよく、例えば、ロータリーフィーダーまたはテーブルフィーダーを挙げることができる。
- [0066] 前記加熱装置4は、硝酸ウラニル溶液を加熱する装置である。
- [0067] 硝酸ウラニル溶液を好適な温度に加熱することができる限り、公知の加熱装置を用いることができ、電気、熱水、マイクロ波照射等による加熱手段を有する加熱装置を挙げることができる。
- [0068] 前記NO<sub>x</sub>ガス処理装置5は、反応の副生成物であるNO<sub>x</sub>ガスを無害化処理する装置であり、配管およびポンプP1を介して前記反応容器1に接続される。
- [0069] 前記NO<sub>x</sub>ガス処理装置5の大きさ及び形状としては、前記NO<sub>x</sub>ガス濃度を処理した後の排出ガス濃度が、環境基準値を下回る限りにおいて、特に制限はない。
- [0070] 前記攪拌装置6としては、特に制限はなく、例えば、低速回転型攪拌機または中速回転型攪拌機等を挙げることができる。
- [0071] 前記攪拌装置6に備えられた攪拌翼の回転数は、100〜300rpmであるのが好ましく、その回転は、連続的であっても、断続的であってもよい。
- [0072] 前記硝酸ウラニル溶液製造装置Aを用いると、例えば、以下のようにして、硝酸ウラニル溶液を製造することができる。
- [0073] まず、酸化ウラン投入ホッパー3から所定量の酸化ウラン、例えば、八酸化三ウラン粉末が、反応容器1に投入される。
- [0074] 次に、NO<sub>x</sub>ガス処理装置5を作動させた後、硝酸貯留槽2から所定量の硝酸を送液する。
- [0075] その後、攪拌装置6および加熱装置4を作動させる。
- [0076] 反応容器1内の混合物の温度を一定に保ち、所定時間、反応させる。
- [0077] 反応後の溶液を前記反応容器1内から、公知の排出手段を用いて取り出すことにより、硝酸ウラニル溶液を得ることができる。
- [0078] (2-2)硝酸ウラニル混合溶液の調製  
以上のようにして調製された硝酸ウラニル溶液とTHFAとを混合して硝酸ウラニル

混合溶液を調製する。

[0079] 滴下原液全体中のTHFAは、通常、滴下原液全体の40～50体積%であり、特に、43～47体積%が好ましい。滴下原液全体中のTHFAが前記範囲内にあると、滴下原液から滴下される液滴中の硝酸ウラニルの含有量が過少にならず、かつ、適正な粘度を有する溶液が形成されて、最終的には真球度の良好な燃料核を得るための液滴を調製することができる。この硝酸ウラニル混合溶液調製の際に用いるTHFAは、滴下原液全体のそれに対して50～99体積%とするのが混合性の観点から良い。

[0080] 前記硝酸ウラニル溶液とTHFAとの混合は、15℃以下に冷却しながら行うことが好ましい。混合操作は、滴下原液を調製する貯留槽で行うのが好ましく、その貯留槽は、硝酸ウラニル溶液とTHFAとの攪拌を、約15℃以下に保持しつつ実行可能な装置であればよい。

[0081] (2-3)PVA水溶液の調製

PVA水溶液は、PVAと水とを常温で、好ましくは加熱しながら混合して得ることができる。

[0082] この発明においては、PVAとして、乾燥したPVAを用いることが好ましい。乾燥したPVAを用いるのは、PVAを正確に秤量し、真球度の良好な二酸化ウラン粒子を歩留まりよく製造することのできる重ウラン酸アンモニウム粒子を好適に製造することのできる滴下原液を再現性よく調製するためである。

[0083] 前記乾燥したPVAは、吸湿したPVAを十分に乾燥することにより得ることができる。乾燥の程度としては、例えば、乾燥剤を入れた乾燥器内に、吸湿した乾燥剤を収容し、PVAの重量減少が見られなくなるまで高真空の減圧状態に維持することにより達成される乾燥度合いを挙げることができる。PVAを例えば乾燥剤を収容したデシケータ等の乾燥器内に収容し、少なくとも一昼夜デシケータ内を高真空に維持することにより、乾燥したPVAを得ることができる。PVAを乾燥する手法としては、前記したような、乾燥剤と共に常圧下に、好ましくは高真空下にPVAを保管することのほか、常圧又は減圧下で、吸湿したPVAを高温度に加熱する乾燥手法、高真空下に凍結と解凍とを繰り返す凍結乾燥手法等を採用することもできる。このような乾燥手法に



より乾燥したPVAは、この発明の方法に使用されるまで、吸湿しないように乾燥状態下に保管されていることが好ましい。

- [0084] 加熱乾燥又は凍結乾燥における加熱温度等の処理温度及び加熱時間等の処理時間は一律でなく、加熱処理されるPVAの取扱量、加熱方式などによって適宜、決定される。PVAの質量の減少がなくなった状態で、乾燥したPVAが得られたと判断すればよい。PVAが変形、変質又は分解するような加熱条件を採用すべきではない。加熱温度は70〜90℃、加熱時間は20分〜2時間程度が適当である。
- [0085] 吸湿したPVAの加熱処理に当っては、特別な加熱装置を用いる必要はないが、炉又は管に吸湿したPVAを収容して加熱処理してもよく、板上に吸湿したPVAを敷き置いて、又は籠に吸湿したPVAを収容して、熱風を吹きかけて加熱処理してもよい。
- [0086] 前記乾燥剤と共に一定期間、保存されたPVAを用いる手段を採用する場合は、活性炭、活性アルミナ、シリカゲルなどの乾燥剤を収容した容器、例えば、デシケータに、一定期間、保存された後のPVAが用いられる。乾燥剤としては、シリカゲルが好ましく、保存期間は、保存されるPVAの種類、保存量などによって適宜、決定される。PVAの質量の減少がなくなった状態で、乾燥したPVAが得られたと判断すればよい。いずれにしてもこの発明の方法においては、具体的には、吸湿したPVAを加熱処理して得られたところの、乾燥したPVAを使用し、及び、乾燥剤と共に保存されたところの、乾燥したPVAが好適に使用される。
- [0087] 前記PVAの滴下原液における含有量としては、通常、10〜15g/Lが好ましい。前記PVAの滴下原液における含有量が前記範囲内にあると、滴下原液の粘度を良好に維持することができて真球度の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を再現性よく製造することができ、前記範囲を外れると、真球度の低劣な重ウラン酸アンモニウム粒子が生成することがある。
- [0088] 前記PVAのPVA水溶液における含有割合としては、通常、6〜9質量%であり、特に、7〜8質量%が好ましい。前記PVAのPVA水溶液における含有割合が前記範囲内にあると、硝酸ウラニル含有の滴下原液の粘度を、15℃において $4.0 \times 10^{-2}$ 〜 $6.5 \times 10^{-2}$  Pa・sの範囲内に良好に維持することができ、さらに、PVA水溶液、例えば、ポリビニルアルコール水溶液中にPVAの溶解残渣が生じることがない。

- [0089] 前記PVAのPVA水溶液における含有割合が6質量%未満であると、最終的に得られる滴下原液の粘度が小さくなり過ぎて滴下原液の滴下に支障を来たし、9質量%を超えるとPVA水溶液にPVAの溶解残渣を生じてしまうことがある。
- [0090] 前記溶解に際する加熱温度つまりPVAと水との混合物を加熱する温度は、低くとも75℃つまり75℃以上であるのが好ましい。前記加熱温度が75℃以上であれば、PVAの未溶解残渣がなく、均一なPVA水溶液を調製することができる。
- [0091] PVAと水との混合物は通常、溶解性をよくするため攪拌する。攪拌時間は、通常、80～100分であるのが好ましい。加熱しながら前記混合物を攪拌混合すると、水が蒸発して混合物中の水分の含有量が低下することがあるが、減少した水分量は、加熱されている混合物に適宜に水を添加することにより、補う。
- [0092] (2-4)PVA溶液の調製  
そして、前記PVA水溶液とTHFAとを混合してPVA溶液を調製する。
- [0093] 前記PVA水溶液とTHFAとの混合割合は、滴下原液を調製する際の前記PVA水溶液が滴下原液全体の15～20体積%となるPVA水溶液の量に対し、前記THFAの配合量が、滴下原液中のTHFAの全量に対して1～50体積%、特に30～40体積%となるように、調整される。
- [0094] 前記THFAの配合量が前記範囲内にあると、PVAが均一に分散したPVA溶液を得ることができる。
- [0095] また、前記THFAと前記PVA水溶液とを混合する際には、それら混合物の温度を低くとも50℃、好ましくは、低くとも60℃になる前に、THFAを添加するのが好ましい。
- [0096] 前記PVA水溶液の温度が、50℃未満になってから、THFAを添加すると、PVA溶液中のPVAがゲル化してしまい、その結果、滴下原液を滴下するときに不都合を生じることがある。
- [0097] (2-5)硝酸ウラニル混合溶液とPVA溶液との混合  
滴下原液は、前記硝酸ウラニル混合溶液と前記PVA溶液とを混合する。
- [0098] また、前記硝酸ウラニル混合溶液と前記PVA溶液とを攪拌しながら混合し、その後ガス抜き操作および純水添加操作をして体積調整を行う。この操作によりバッチ毎の

ウラン濃度を一定にすることができる。このようにすると、真球度が良好であり、内部欠陥のない1粒子あたりのウラン重量が均一な重ウラン酸アンモニウム粒子を得ることができる。

[0099] なお、体積及び粘度調製後の滴下原液のウラン濃度は、0.6～0.9mol-U/Lであることが好ましい。

[0100] ここで、体積調整後の滴下原液のウラン濃度が、0.6mol-U/L未満であると、PVA添加量が相対的に多くなり、粘度が大きくなりすぎ、滴下ノズルに詰まりを生じて滴下ができなくなったり、内部欠陥のある重ウラン酸アンモニウム粒子が形成されることがある。

[0101] 体積調整後の滴下原液のウラン濃度が、0.9mol-U/Lを超えると、PVA添加量が相対的に少なくなり、滴下原液の粘度が低下し、真球度等の燃料核の品質に影響を与えるという不利を生じることがある。

[0102] (3) 高温ガス炉用燃料の製造

以上のような滴下原液の調製方法で調製された滴下原液は、所定の温度に冷却されて粘度を調整した後、細径の滴下ノズルを用いてアンモニア水溶液に滴下される。

[0103] このアンモニア水溶液に滴下された液滴は、アンモニア水溶液表面に達するまでの間に、アンモニア雰囲気中を通過する。このアンモニア雰囲気の通過によって、液滴表面をゲル化させるため、アンモニア水溶液表面到達時における変形を軽減することができる。アンモニア水溶液中における硝酸ウラニルは、アンモニアと十分に反応し、重ウラン酸アンモニウム粒子(ADU粒子)となる。

[0104] この重ウラン酸アンモニウム粒子は、乾燥された後、大気中で焙焼され、三酸化ウラン粒子となる。さらに、三酸化ウラン粒子は、還元・焼結されることにより、高密度のセラミックス状の二酸化ウラン粒子となる。この二酸化ウラン粒子をふるい分け、すなわち分級して、所定の粒子径を有する燃料核を得る。

[0105] なお、この燃料核を使用してなる高温ガス炉用燃料の構造は、既に述べたとおりである。

[0106] 高温ガス炉用燃料は、燃料コンパクトもしくはペブル球として成型される。この燃料

コンパクトもしくはペブル球は、高温ガス炉用燃料を黒鉛粉末、粘結剤等からなる黒鉛マトリックス材とともに、中実円筒形、中空円筒形又は球形にプレス成型またはモールド成型したのち、焼成して得られる。

### 実施例

#### [0107] (実施例1)

以下、実施例および比較例を挙げて、この発明をより具体的に説明する。なお、この発明は実施例の内容に限定されるものではない。前記実施形態において、以下の具体的条件で、滴下原液を調製した。この条件は、滴下原液の粘度が15℃において $5.2 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$  (52cPを換算した値)である場合である。

THFAの滴下原液全体の割合 : 45体積%

PVA水溶液の滴下原液全体の割合 : 18体積%

PVAの溶解時間 : 90分

PVA水溶液の濃度 : 7.3質量%

PVA溶液中に含まれる滴下原液全体のTHFA量

に対するTHFAの割合 : 37体積%

体積調整後の滴下原液のウラン濃度割合 : 0.76mol/L

体積調整後の硝酸とウランとのモル比 : 2.3

さらに、条件を変えて、様々な粘度の滴下原液を作製した。そして、前記実施形態のように、燃料核を製造した。なお、滴下原液の粘度は、振動式粘度計である山一電機(株)製ビスコメイトVM-1A-Lを使用して、測定した。

#### [0108] [評価方法および評価結果]

実施例で得られた滴下原液を使用して得られた重ウラン酸アンモニウム粒子(ADU粒子)の内部組織の評価を行った。

[0109] また、得られた重ウラン酸アンモニウム粒子を、乾燥した後、大気中で焙焼して、三酸化ウラン粒子とした。さらに、三酸化ウラン粒子を、還元・焼結して、高密度のセラミック状の二酸化ウラン粒子とした。この二酸化ウラン粒子をふるい分け、すなわち分級して、所定の粒子径を有する燃料核(二酸化ウラン粒子)を得た。その後、得られた燃料核(二酸化ウラン粒子)を用いて、真球度の評価を行った。また、様々な粘度

における燃料核を分級後に、歩留まりの評価を行った。

[0110] [ADU粒子の内部組織の評価方法]

得られたADU粒子を研磨し、ADU粒子の断面を光学顕微鏡で観察し、クラック等の有無を判断することにより、内部組織の評価を行った。その裁断面を観察したところ、均一な内部組織が形成されていることを確認した(図3参照)。

[0111] [燃料核の真球度の評価方法]

PSA法によって、燃料核(二酸化ウラン粒子)の真球度の評価を行った。PSA法とは、図4に示されるように、フォトダイオード、スリット、光源を使用する方法である。光源から照射された光がスリットを通過し、フォトダイオードおよびスリットの間を動く燃料核(二酸化ウラン粒子)の陰影をフォトダイオードにより測定する。フォトダイオードにより測定された燃料核(二酸化ウラン粒子)の陰影により粒子の直径が求められる。以上の測定をくり返し、燃料核(二酸化ウラン粒子)のあらゆる方向に関して行うことにより、燃料核(二酸化ウラン粒子)の真球度が求められる。

[0112] このPSA法により、1粒子につき、50回直径を測定し、最大直径/最小直径の比により、100粒子について真球度を求めた。例えば、真球度1.2以下の粒子が、全体の95%以上あれば、真球度は良好であると判断される。

[0113] [燃料核の歩留まりの評価]

歩留まりの評価は、以下の式に基づいて行った。なお、この評価結果を図5に示す。

[0114] [数1]

$$\frac{\text{外径選別、真球度選別に合格したウラン重量 (g)}}{\text{投入ウラン重量 (g)}} \times 100 (\%)$$

[0115] ここで、得られた燃料核粒子に対して、外径選別と真球度選別を行う。外径選別は、篩い目の大きさを変えて、篩い作業を燃料核粒子に対して実施し、所定の外径範囲内になった燃料核を合格とした。真球度選別は、振動をかけた微少角度傾けた面に対し、燃料核粒子を供給し、真球度の良好な燃料核粒子が、垂直に落下することを利用した作業であり、上記のように、垂直に落下した燃料核粒子を合格とした。

[0116] 以上のように、重ウラン酸アンモニウム粒子(ADU粒子)の内部組織、燃料核の真球度の評価を行った結果、良好な重ウラン酸アンモニウム粒子(ADU粒子)及び燃料核が得られたことが分かった。さらに、図5によれば、滴下原液温度が15℃のとき滴下原液の粘度が約 $4.0 \times 10^{-2} \sim 6.5 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ (40～65cPを換算した値)の範囲内で歩留まりがよいことがわかった。これにより、この発明に係る滴下原液を用いれば、高品質の燃料核を得ることができることがわかった。

[0117] (実施例2)

4Lの純水に、300gのポリビニルアルコール粉末(PVA粉末)を添加して得た混合液を、95℃で90分間、攪拌することにより、PVAの濃度が7質量%であるPVA水溶液を得た。このようにして得られたPVA水溶液に溶解残渣は認められなかった。次いで、このPVA水溶液の液温が80℃の状態、4Lのテトラヒドロフルフリルアルコール(THFA)を添加してPVA溶液を得た。

[0118] さらに、このPVA溶液 約8Lと硝酸ウラニル溶液 約9L及びTHFA 約7Lを混合してなる硝酸ウラニル混合溶液と純水とを添加して、硝酸ウラニル含有の滴下原液を得た。

[0119] また、この実施例2で得られた滴下原液の粘度を、粘度計(山一電機社製)を用いて測定したところ、12℃において、 $5.5 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ であった。これは、15℃の粘度に換算すると、 $5.0 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ である。

[0120] この滴下原液をアンモニア水中に滴下することにより重ウラン酸アンモニウム粒子を製造した。その後、乾燥工程を経た重ウラン酸アンモニウム粒子の直径面で二つに切断してその裁断面を観察したところ、均一な内部組織が形成されていることを確認した。また、前記した真球度の評価方法によって、燃料核の真球度の評価を行い、1%以下の不良率であることを確認した。

(比較例1)

実施例におけるPVAの添加量を230gに変更した以外は、実施例1と同様にして、滴下原液を得た。すなわち、PVAの濃度が5.4質量%であるPVA水溶液を使用した。

[0121] また、前記滴下原液の粘度を、前記粘度計を用いて測定したところ、15℃で3.5

$\times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ であり、実施例2で調製した滴下原液よりも、粘度が低いことがわかった。

[0122] この滴下原液を用いて製造された重ウラン酸アンモニウム粒子を、乾燥した後、大気中で焙焼し、三酸化ウラン粒子とした。さらに、三酸化ウラン粒子は、還元・焼結されることにより、高密度のセラミックス状の二酸化ウラン粒子とした。この二酸化ウラン粒子をふるい分け、すなわち分級して、所定の粒子径を有する燃料核(二酸化ウラン粒子)を得た。

[0123] 得られた燃料核(二酸化ウラン粒子)を前述した真球度の評価方法を用いて真球度の低劣な燃料核(二酸化ウラン粒子)を分別したところ、7%の燃料核が不良となった。

[0124] これは、滴下原液の粘度が低いことにより、滴下ノズルより放出された液滴の表面張力が小さく球形に形状を維持しにくいことにより重ウラン酸アンモニウム粒子が変形したことに起因すると思われる。

[0125] (比較例2)

実施例2におけるPVAの添加量を400gに変更した以外は、実施例2と同様にして、滴下原液を得た。すなわち、PVAの濃度が9.1質量%であるPVA水溶液を使用した。

[0126] 本比較例で得られたPVA水溶液中に残渣が確認され、PVAが均一に分散したPVA水溶液を得ることができなかった。この滴下原液をアンモニア水中に滴下することにより重ウラン酸アンモニウム粒子を製造した。その後、乾燥工程を経た重ウラン酸アンモニウム粒子の直径面で二つに切断してその裁断面を観察したところ、内部欠陥が形成されていることを確認した(図6参照)。これは、滴下原液中のPVA濃度が高すぎるので、アンモニアと硝酸ウラニルとの反応が、粒子内部まで進行していないことに起因すると思われる。

[0127] (実施例3)

酸化ウラン粉末を硝酸に溶解し、100℃で1.5時間、攪拌して硝酸ウラニル溶液(2.4mol-U/L)を調製した。この硝酸ウラニル溶液に、テトラヒドロフルフリルアルコール4Lを加え混合し、硝酸ウラニル混合溶液とした。一方7質量%のポリビニルアルコール水溶液にテトラヒドロフルフリルアルコールを加えて、ポリビニルアルコール溶

液とし、これを上記硝酸ウラニル混合溶液と攪拌混合の上、水を加えて滴下原液とした。この原液の粘度は、10℃で $5.3 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$  (53cP)であった。これは、15℃で $4.3 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ に該当するものである。

[0128] このときに用いた前記増粘剤は、予め85℃で50分間、電熱加熱処理して、完全に乾燥させて秤量した。

[0129] 次いで、前記のようにして調製された原液24Lを、原液送液ポンプによって原液流量調整弁を介して原液流量 $240 \text{cm}^3/\text{分}$ で原液滴下装置に供給した。この原液滴下装置に供給された原液を、振動数75Hzで振動させた原液滴下ノズルから、アンモニアガス雰囲気下に液滴として、28%アンモニア水溶液を貯留する槽中に滴下させて、重ウラン酸アンモニウム粒子を製造した。

[0130] 続いて、前記のようにして製造された重ウラン酸アンモニウム粒子を後処理槽に收容し、この後処理槽を回転させながら、80℃で1時間、熟成処理した後、80℃の水によって洗浄処理し、さらに、70℃のエチルアルコールによって30分、洗浄処理した後、100℃で3時間、乾燥処理して、乾燥重ウラン酸アンモニウム粒子を得た。

[0131] その後、前記のようにして得られた乾燥重ウラン酸アンモニウム粒子を、大気中、550℃で3時間、焙焼して、三酸化ウラン粒子を製造した。この三酸化ウラン粒子を、還元雰囲気下(水素-窒素混合ガス雰囲気下)、600℃で3時間、還元処理し、さらに、1550℃で1時間、焼結処理して、セラミックス状の二酸化ウラン粒子を得た。

[0132] 前記のようにして得られた二酸化ウラン粒子を分級(外径選別及び真球度選別)した、燃料核粒子の真球度を測定したところ平均が1.04であった。また、燃料核粒子の歩留まりは、99.1質量%であった。

[0133] (実施例4)

増粘剤として、シリカゲルを装荷したデシケータ中に3日間、保存したポリビニルアルコール粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして、燃料核粒子を製造した。ただし、原液の粘度は、10℃で $5.1 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$  (51cP)であった。これは、15℃での粘度で $4.2 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$ に相当する。その結果、燃料核粒子の平均真球度は1.05であった。また、燃料核粒子の歩留まりは、98.5質量%であった。

[0134] (比較例3)



増粘剤として、9質量%の水分を含有したポリビニルアルコール粉末を用いた以外は、実施例3と同様にして、燃料核粒子を製造した。ただし、原液の粘度は、10℃で  $4.4 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$  (44cP) であった。これは、15℃で  $3.4 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$  の粘度に相当する。その結果、燃料核粒子の平均真球度は1.08であった。また、燃料核粒子の歩留まりは、92質量%であった。

[0135] 実施例3及び4によって製造された、良好な真球度を有する燃料核粒子の歩留まりが高いのに対し、比較例3におけるその歩留まりが劣るのは、PVAが正確に秤量されず、本来添加されるべき量よりも少ない量のPVAが秤量されて用いられ、調製された重ウラン酸アンモニウム粒子製造用原液の粘度が低下したことに起因するものと推測される。

[0136] (実施例5)

NO<sub>x</sub>ガス処理装置および加熱装置を備えたステンレス製タンク(縦0.3m×横0.3m×高さ0.5m)に、八酸化三ウラン粉末5.1kgを入れ、このタンクに、モル比(硝酸／ウラン)が2.3になるように、硝酸3.3Lを少しずつ添加した。硝酸添加後、加熱装置を作動させ、タンク内の液温を100℃に保持し、八酸化三ウランと硝酸とを反応させた。

[0137] 反応開始から90分後、八酸化三ウラン粉末は、完全に溶解しており、タンク内の溶液中に残渣は確認されなかった。

[0138] (比較例4)

実施例5と同様のタンクに、八酸化三ウラン粉末5.1kgを入れ、このタンクに、モル比(硝酸／ウラン)が2.05になるように、硝酸2.9Lを少しずつ添加した。硝酸添加後、加熱装置を作動させ、タンク内の液温を100℃に保持し、八酸化三ウランと硝酸とを反応させた。

[0139] 反応開始から90分後、八酸化三ウラン粉末は、完全に溶解しておらず、15gの残渣が確認された。

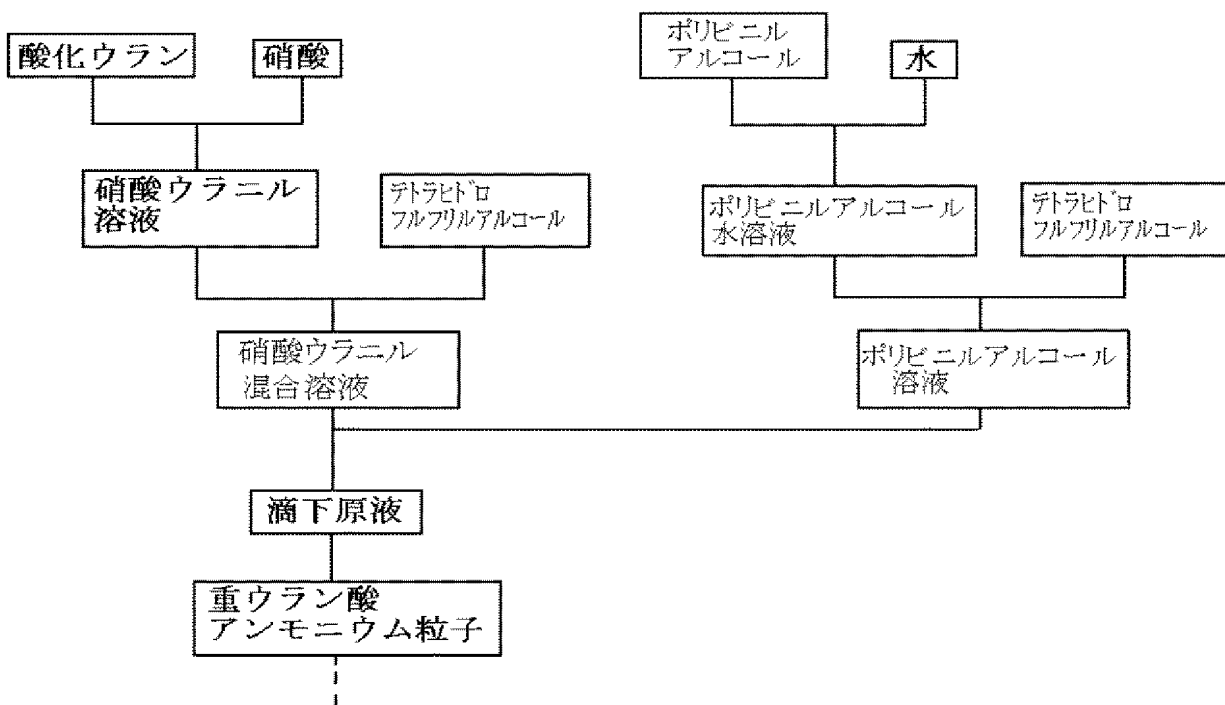
## 請求の範囲

- [1] 重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液であって、15℃における粘度が $4.0 \times 10^{-2}$ ～ $6.5 \times 10^{-2}$  Pa・sであることを特徴とする滴下原液。
- [2] 硝酸ウラニルとテトラヒドロフルフリルアルコールとポリビニルアルコールとを含有してなる前記請求項1に記載の滴下原液。
- [3] 重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液の調製方法であって、硝酸ウラニル溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを混合して硝酸ウラニル混合溶液を調製し、ポリビニルアルコールを水に溶解してポリビニルアルコール水溶液を調製し、前記ポリビニルアルコール水溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを混合してポリビニルアルコール溶液を調製し、前記硝酸ウラニル混合溶液と前記ポリビニルアルコール溶液とを混合することを特徴とする滴下原液の調製方法。
- [4] 滴下原液全体中の前記ポリビニルアルコール水溶液は、滴下原液全体の15～20体積%であることを特徴とする前記請求項3に記載の滴下原液の調製方法。
- [5] 滴下原液全体中のテトラヒドロフルフリルアルコールは、滴下原液全体の40～50体積%であることを特徴とする前記請求項3または請求項4に記載の滴下原液の調製方法。
- [6] 前記硝酸ウラニル混合溶液と前記ポリビニルアルコール溶液とを攪拌しながら混合し、その後ガス抜き操作および純水添加操作をして体積調整を行うことを特徴とする前記請求項3～請求項5のいずれか1項に記載の滴下原液の調製方法。
- [7] 前記滴下原液中のウラン濃度が0.6～0.9 mol-U/Lであることを特徴とする請求項3～請求項6いずれか1項に記載の滴下原液の調整方法。
- [8] 前記ポリビニルアルコール水溶液と前記テトラヒドロフルフリルアルコールとを混合してポリビニルアルコール溶液を調製する際には、ポリビニルアルコール水溶液の温度が低くとも50℃になる前に、テトラヒドロフルフリルアルコールを添加することを特徴とする前記請求項3～請求項7のいずれか1項に記載の滴下原液の調製方法。
- [9] 重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の、硝酸ウラニルとポリビニルアルコール水溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを含有して成る滴下原液の調製方法であって、ポリビニルアルコールは乾燥重量で秤量して用いることを特徴とする滴下原液の調

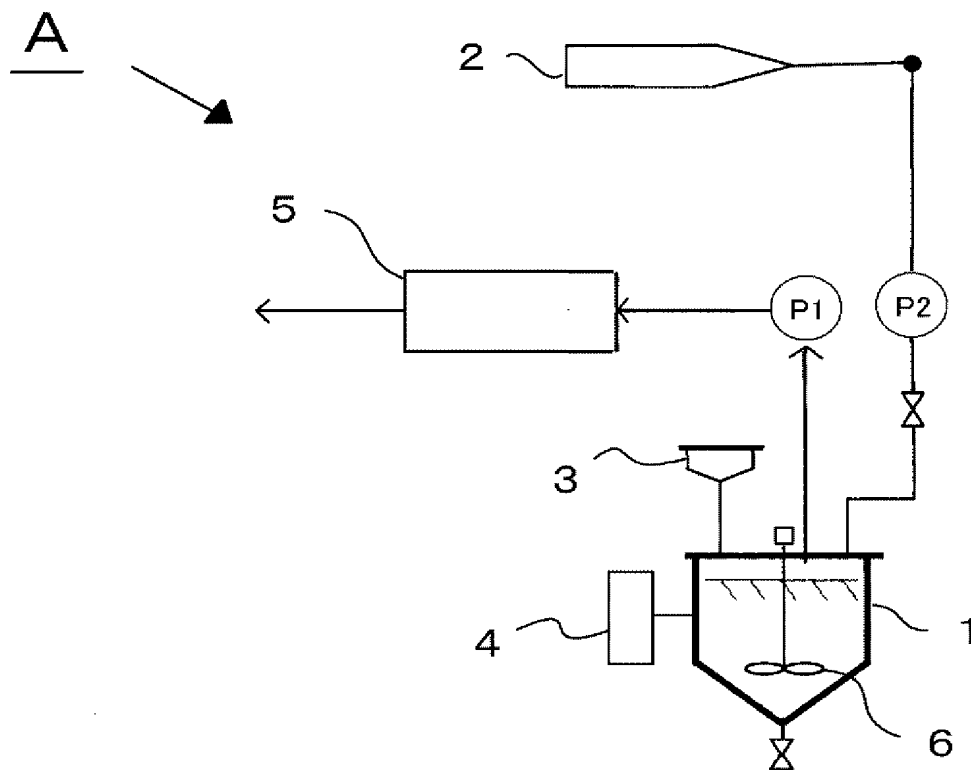
製方法。

- [10] 前記乾燥したポリビニルアルコールが、吸湿したポリビニルアルコールを加熱処理して得られて成る請求項9に記載の滴下原液の調製方法。
- [11] 前記乾燥したポリビニルアルコールが、乾燥剤と共に保存されたポリビニルアルコールである請求項9に記載の滴下原液の調製方法。
- [12] 重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液の調製に使用される硝酸ウラニル溶液の調製方法であって、硝酸(A)とウラン(B)とのモル比(A/B)が、2.1～2.6となるように、前記硝酸と酸化ウランとを反応させることを特徴とする硝酸ウラニル溶液の調製方法。
- [13] 前記硝酸と酸化ウランとを、70～110℃で反応させる前記請求項12に記載の硝酸ウラニル溶液の調製方法。
- [14] 前記硝酸と酸化ウランとの反応時に発生するNO<sub>x</sub>ガスを化学的に処理する工程を有する前記請求項12または13に記載の硝酸ウラニル溶液の調製方法。
- [15] 重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液を調製するのに使用されるポリビニルアルコール溶液の調製方法であって、ポリビニルアルコールと水とを混合して、6～9質量%のポリビニルアルコール水溶液を調製し、前記ポリビニルアルコール水溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを混合することを特徴とするポリビニルアルコール溶液の調製方法。
- [16] 前記ポリビニルアルコールと水とを、低くとも75℃に加熱しながら溶解させることを特徴とする前記請求項15に記載のポリビニルアルコール溶液の調製方法。
- [17] 前記滴下原液に含まれるテトラヒドロフルフリルアルコールの含有量の1～50体積%に相当するテトラヒドロフルフリルアルコールと前記ポリビニルアルコール水溶液とを、低くとも50℃以上で混合することを特徴とする前記請求項15または請求項16に記載のポリビニルアルコール溶液の調製方法。

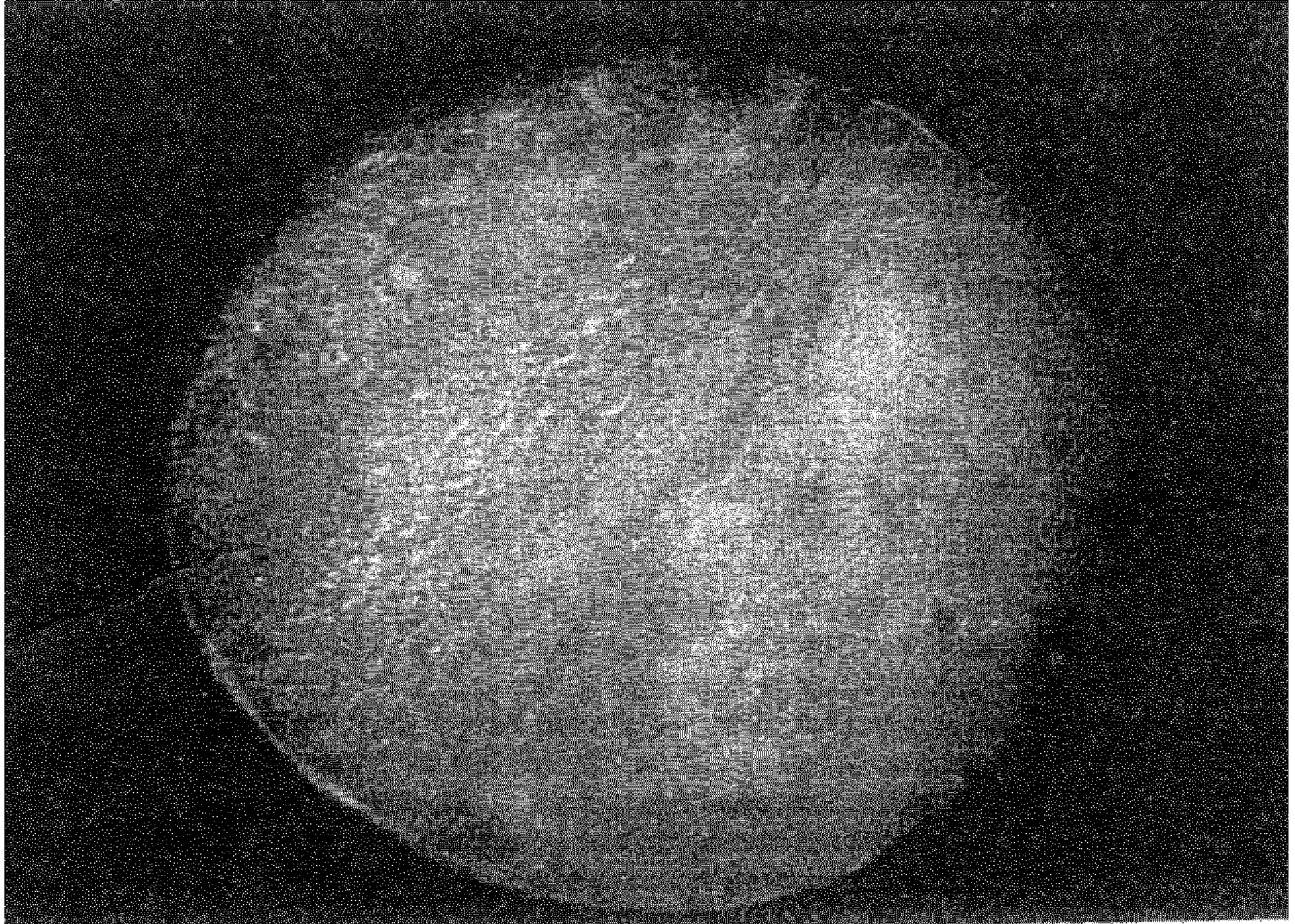
[図1]



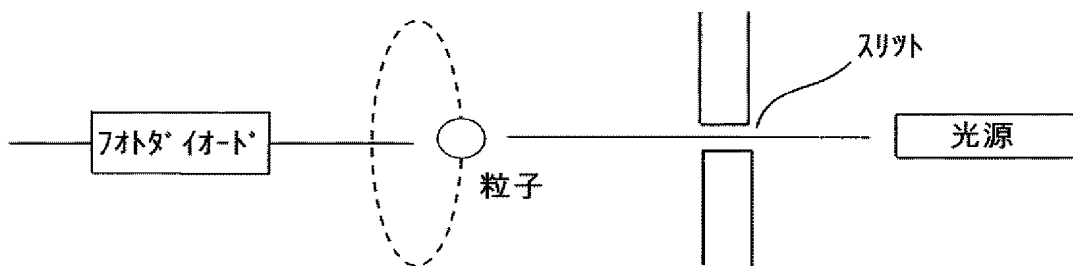
[図2]



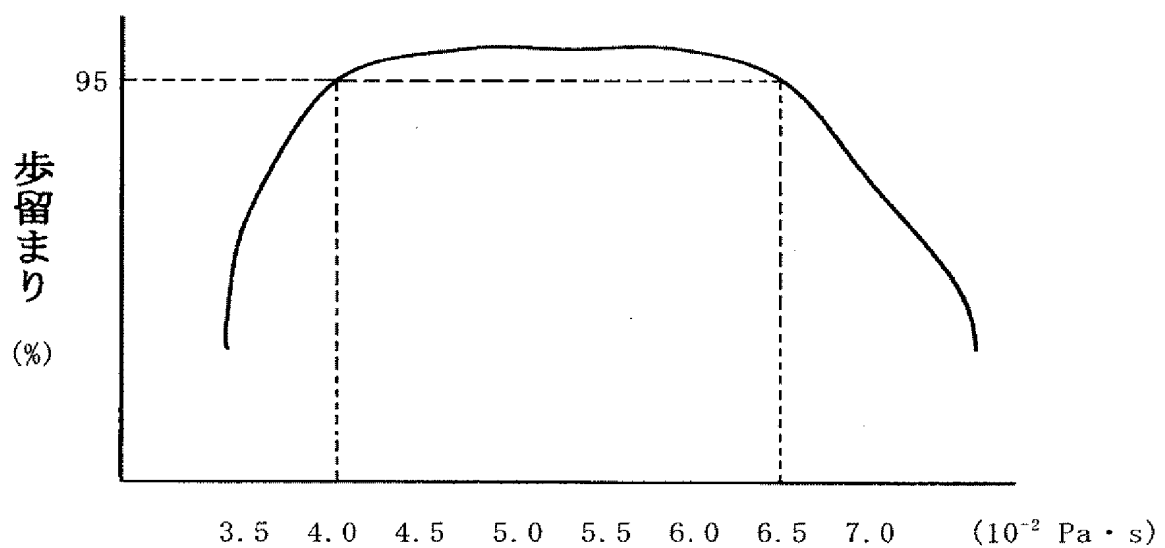
[図3]



[図4]

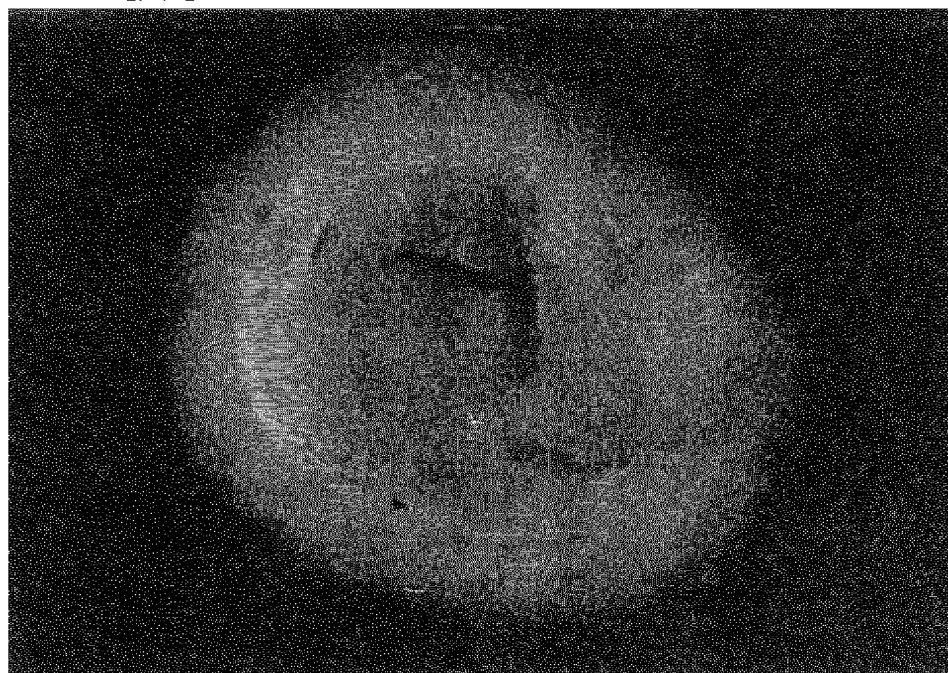


[図5]



15℃における滴下原液粘度

[図6]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/0019171

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01G43/00, G21C3/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01G43/00, G21C3/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-509659 A (EUROPEAN COMMUNITY (EC)),	1
Y	11 March, 2003 (11.03.03), Claims; Par. No. [0011] & WO 01/18822 A & EP 1081716 A	2
Y	JP 5-279043 A (Nuclear Fuel Industrial Co., Ltd.), 26 October, 1993 (26.10.93), Claims; Par. Nos. [0009] to [0014]; examples (Family: none)	2
X	JP 9-054187 A (Nuclear Fuel Industrial Co., Ltd.),	3, 6
Y	25 February, 1997 (25.02.97), Claims; Par. No. [0015]; examples; Figs. 1, 2 (Family: none)	4, 5, 7-11, 15-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 March, 2005 (28.03.05)

Date of mailing of the international search report  
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019171

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-191851 A (Nuclear Fuel Industrial Co., Ltd.), 12 July, 1994 (12.07.94), Claims; Par. Nos. [0005], [0025] to [0027] (Family: none)	4, 5, 7-11, 15-17
X Y	JP 6-294881 A (General Electric Co.), 21 October, 1994 (21.10.94), Claims; Par. Nos. [0021] to [0023]; examples; Figs. 1 to 4 & ES 2102933 A	12, 13 14
Y	JP 8-151204 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 11 June, 1996 (11.06.96), Claims; examples (Family: none)	14



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C01G43/00 G21C3/62

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C01G43/00 G21C3/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
日本国登録実用新案公報 1994-2005年  
日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-509659 A(ヨーロッパアン コミュニティ (エセ))	1
Y	2003. 3. 11 特許請求の範囲, 【0011】 &W0 01/18822 A&EP 1081716 A	2
Y	JP 5-279043 A(原子燃料工業株式会社)1993. 10. 26 特許請求の範囲, 【0009】 - 【0014】, 実施例(ファミリーなし)	2
X	JP 9-054187 A(原子燃料工業株式会社)1997. 2. 25 特許請求の範囲,	3, 6
Y	【0015】, 実施例, 図1, 2(ファミリーなし)	4, 5, 7-11, 15-17

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
28. 03. 2005

国際調査報告の発送日  
12. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
大工原 大二  
4 G 9343  
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-191851 A(原子燃料工業株式会社)1994. 7. 12 特許請求の範囲, 【0005】 , 【0025】 - 【0027】 (ファミリーなし)	4, 5, 7-11, 15-17
X	JP 6-294881 A(ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ)1994. 10. 2	12, 13
Y	1 特許請求の範囲, 【0021】 - 【0023】 , 実施例, 図1-4&ES 2102933 A	14
Y	JP 8-151204 A(日本原子力研究所)1996. 6. 11 特許請求の範囲, 実施 例 (ファミリーなし)	14